

D1
PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C09D 11/00, B41M 5/035, C09B 67/46	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/28397 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 10. Juni 1999 (10.06.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/07098		(81) Bestimmungsstaaten: AU, CN, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 6. November 1998 (06.11.98)		
(30) Prioritätsdaten: 197 52 333.1 26. November 1997 (26.11.97) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).		
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): HERRMANN, Manfred [DE/DE]; Parkstrasse 23, D-67061 Ludwigshafen (DE). SIEGEL, Bernd [DE/DE]; Frankenstrasse 18, D-67166 Otterstadt (DE). SIEMENSMEYER, Karl [DE/DE]; Erich-Heckel-Strasse 1, D-67227 Frankenthal (DE).		
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		

(54) Title: COLORANT PREPARATIONS

(54) Bezeichnung: FARBSTOFFZUBEREITUNGEN

(57) Abstract

The invention relates to preparations of colorants, containing respectively in relation to the weight of said preparation: 0.1–30 wt.% of one or several colorants from the anthracinone or quinophtalone class, devoid of ionic groups; 0.1–20 wt.% of an arylsulfonic acid–formaldehyde condensation–product based dispersing agent; 10–90 wt.% of a monovalent or multivalent alcohol and optionally water. The invention also relates to the use of said colorant preparations as ink–jet inks and sublimation transfer printing inks.

(57) Zusammenfassung

Farbstoffzubereitungen, enthaltend, jeweils bezogen auf das Gewicht der Zubereitung, 0,1 bis 30 Gew.–% eines oder mehrerer Farbstoffe aus der Klasse der Anthrachinone oder Chinophthalone, die frei sind von ionischen Gruppen, 0,1 bis 20 Gew.–% eines Dispergiermittels auf Basis eines Arylsulfonsäure–Formaldehyd–Kondensationsprodukts, 10 bis 90 Gew.–% eines ein– oder mehrwertigen Alkohols und gegebenenfalls Wasser, sowie ihre Verwendung als Tinten im Ink–Jet–Verfahren sowie für den Sublimations–Transferdruck.

BEST AVAILABLE COPY

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		

Farbstoffzubereitungen

Beschreibung

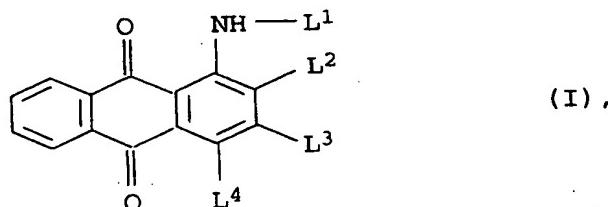
5 Die vorliegende Erfindung betrifft neue Farbstoffzubereitungen, enthaltend, jeweils bezogen auf das Gewicht der Zubereitung, 0,1 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer Farbstoffe aus der Klasse der Anthrachinone oder Chinophthalone, die frei sind von ionischen Gruppen, 0,1 bis 20 Gew.-% eines Dispergiermittels auf Basis eines Arylsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukts oder 0,1 bis 20 Gew.-% eines wasserlöslichen Dispergiermittels auf Basis von oxalkylierten Phenolen, 10 bis 90 Gew.-% eines ein- oder mehrwertigen Alkohols oder deren Gemische und gegebenenfalls 10 Wasser, sowie ihre Verwendung als Tinten im Ink-Jet-Verfahren sowie für den Sublimations-Transferdruck.

Aus der EP-A-655 527 sind bereits Farbstoffzubereitungen, enthaltend Dispersionsfarbstoffe und spezielle Dispergiermittel, 20 bekannt. Die ältere Patentanmeldung PCT/EP 97/02759 beschreibt ähnliche Farbstoffzubereitungen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, neue Farbstoffzubereitungen, enthaltend Anthrachinon- oder Chinophthalon-Gruppen, bereitzustellen. 25 farbstoffe, die frei sind von ionischen Gruppen, bereitzustellen. Die neuen Farbstoffzubereitungen sollten sich insbesondere vor- teilhaft für die Anwendung im Ink-Jet-Verfahren, besonders im Piezo- oder Bubble-Jet-Verfahren, zur Herstellung von Drucken auf textilen Substraten sowie beim Sublimations-Transferdruck eignen.

30 Demgemäß wurden die eingangs näher bezeichneten Farbstoffzubereitungen gefunden.

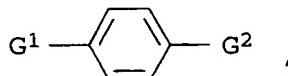
Geeignete Anthrachinonfarbstoffe, die frei von ionischen Gruppen 35 sind, gehorchen z.B. der Formel I



in der

45 L¹ Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl oder gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen oder Nitro substituiertes Phenyl,

L² und L³ unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, gegebenenfalls durch Phenyl oder C₁-C₄-Alkylphenyl substituiertes C₁-C₁₀-Alkoxy, gegebenenfalls durch Phenyl substituiertes C₁-C₁₀-Alkylthio, Halogen, Hydroxyphenyl, C₁-C₄-Alkoxyphenyl, C₁-C₆-Alkanoyl, C₁-C₆-Alkoxycarbonyl oder einen Rest der Formel



10

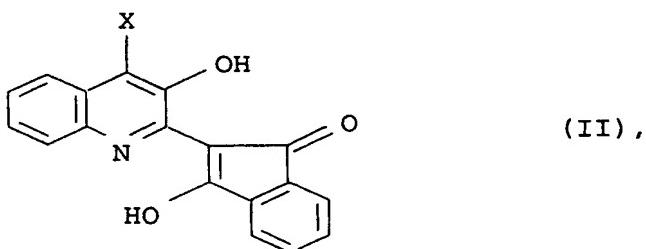
worin G¹ für Sauerstoff oder Schwefel und G² für Wasserstoff oder C₁-C₈-Monoalkylsulfamoyl, dessen Alkylkette durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, stehen, und

15

L⁴ gegebenenfalls durch Phenyl oder C₁-C₄-Alkylphenyl substituiertes Amino, Hydroxy oder gegebenenfalls durch Phenyl substituiertes C₁-C₁₀-Alkylthio bedeuten.

20 Geeignete Chinophthalonfarbstoffe, die frei von ionischen Gruppen sind, gehorchen z.B. der Formel II

25



30 in der X Wasserstoff, Chlor oder Brom bedeutet.

Alle in der obengenannten Formel I auftretenden Alkylgruppen können sowohl geradkettig als auch verzweigt sein.

35 Wenn in der obengenannten Formel I substituierte Alkylgruppen auftreten, so weisen sie in der Regel 1 oder 2 Substituenten auf.

Wenn in den obengenannten Formeln substituierte Phenylgruppen auftreten, so weisen sie in der Regel 1 bis 3, vorzugsweise 40 1 oder 2, Substituenten auf.

Es folgt eine beispielhafte Aufzählung von Resten, wie sie in Formel I definiert sind.

45 Alkylreste sind z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert-Pentyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl,

Isooctyl, Nonyl, Isononyl, Decyl oder Isodecyl (die Bezeichnungen Isooctyl, Isononyl und Isodecyl sind Trivialbezeichnungen und stammen von den nach der Oxosynthese erhaltenen Alkoholen - vgl. dazu Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, 5 Vol. A 1, Seiten 290 bis 293, sowie Vol. A 10, Seiten 284 und 285).

Phenylreste sind z.B. Phenyl, 2-, 3- oder 4-Methylphenyl, 2-, 3- oder 4-Ethylphenyl, 2-, 3- oder 4-Propylphenyl, 2-, 3- oder 10 4-Isopropylphenyl, 2-, 3- oder 4-Butylphenyl, 2,3-, 2,4- oder 2,6-Dimethylphenyl, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Ethoxyphenyl, 2,3-, 2,4- oder 2,6-Dimethoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Fluorphenyl, 2-, 3- oder 4-Chlorphenyl, 2-, 3- oder 4-Bromphenyl oder 2-, 3- oder 4-Nitrophenyl.

15 Alkylthio- und Phenylthioreste sind z.B. Methylthio, Ethylthio, Propylthio, Isopropylthio, Butylthio, Isobutylthio, Pentylthio, Hexylthio, Heptylthio, Octylthio, Isooctylthio, 2-Ethylhexylthio, Nonylthio, Isononylthio, Decylthio, Isodecylthio, Benzylthio oder 20 1- oder 2-Phenylethylthio.

Alkoxyreste sind z.B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, sec-Butoxy, Pentyloxy, Isopentyloxy, Neo-pentyloxy, tert-Pentyloxy, Hexyloxy, 2-Methylpentyloxy, Heptyloxy, Octyloxy, Isooctyloxy, 2-Ethylhexyloxy, Nonyloxy, Isononyloxy, Decyloxy, Isodecyloxy, Benzyloxy oder 1- oder 2-Phenylethoxy.

Halogen ist z.B. Fluor, Chlor oder Brom.

30 Alkoxycarbonylreste sind z.B. Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Isopropoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, Isobutoxy-carbonyl, sec-Butoxycarbonyl, Pentyloxycarbonyl, Isopentyloxy-carbonyl, Neopentyloxycarbonyl oder Hexyloxycarbonyl

35 Alkanoylreste sind z.B. Formyl, Acetyl, Propionyl, Butyryl, Pentanoyl oder Hexanoyl.

Sulfamoylreste sind z.B. Methylsulfamoyl, Ethylsulfamoyl, Propylsulfamoyl, Isopropylsulfamoyl, Butylsulfamoyl, Pentylsulfamoyl, 40 Hexylsulfamoyl, Heptylsulfamoyl, Octylsulfamoyl, 2-Ethylsulfamoyl, 2-Methoxyethylsulfamoyl, 2-Ethoxyethylsulfamoyl, 3,6-Dioxaheptylsulfamoyl, 3,6-Dioxaoctylsulfamoyl, 4,8-Dioxanonylsulfamoyl, 3,7-Dioxaoctylsulfamoyl, 3,7-Dioxanonylsulfamoyl, 45 4,7-Dioxaoctylsulfamoyl, 4,7-Dioxanonylsulfamoyl oder 4,8-Dioxadecylsulfamoyl.

Bevorzugt sind Farbstoffzubereitungen, enthaltend einen oder mehrere Anthrachinonfarbstoffe der Formel I, in der L¹ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder gegebenenfalls durch Methyl substituiertes Phenyl und L⁴ Hydroxy, Amino oder gegebenenfalls durch Methyl substituiertes Phenylamino bedeuten.

Weiterhin bevorzugt sind Farbstoffzubereitungen, enthaltend einen oder mehrere Anthrachinonfarbstoffe der Formel I, in der L² C₁-C₄-Alkoxy, Acetyl, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl oder einen Rest der Formel

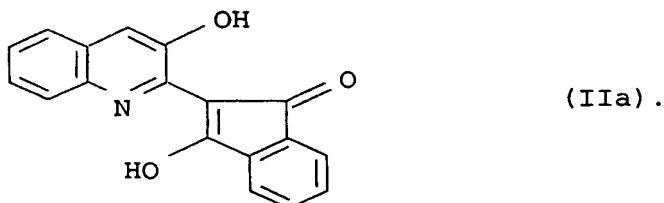
10



bedeutet, worin G¹ und G² jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen, dabei steht G¹ insbesondere für Sauerstoff und G² insbesondere für Wasserstoff.

Weiterhin bevorzugt sind Farbstoffzubereitungen, enthaltend den Chinophthalonfarbstoff der Formel IIa

20



25

Bei den Farbstoffen der Formel I und II handelt es sich im allgemeinen um bekannte Farbstoffe. Die Anthrachinonfarbstoffe der Formel I sind beispielsweise in K. Venkataraman "The Chemistry of Synthetic Dyes", Vol. III, Seiten 391 bis 413, Academic Press, New York, London, 1970, beschrieben. Die Chinophthalonfarbstoffe der Formel II sind z.B. in der EP-A-83 553 oder der dort zitierten Literatur beschrieben.

35 Bevorzugt sind Farbstoffzubereitungen, in denen 99 % der in der Zubereitung enthaltenen Farbstoffteilchen kleiner sind als 1 µm.

Weiterhin bevorzugt sind Farbstoffzubereitungen, die solche Farbstoffe aus der Anthrachinon- oder Chinophthalonreihe enthalten, 40 deren Sublimationstemperatur 140 bis 300°C beträgt.

Vorzugsweise verwendet man als Dispergiermittel ein Arylsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukt, das einen Gehalt von 3 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Dispergiermittels, 45 einer oder mehrerer aromatischen oder langkettigen aliphatischen Carbonsäuren, deren Salzen, deren Anhydriden oder einer Mischung hieraus aufweist.

Als Arylsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensate werden vor allem solche mit einem maximalen Gehalt an Sulfonsäuregruppen von 40 Gew.-% verwendet.

- 5 Als Ausgangsprodukt für die Arylsulfonsäuren kommt insbesondere ein Gemisch solcher aromatischer Verbindungen in Betracht, die durch thermische Spaltung eines naphthenischen Rückstandsöls und Fraktionieren der Spaltprodukte erhältlich sind. Die naphthenischen Rückstandsöle fallen beispielsweise beim Cracken von
- 10 Leichtbenzin an. Sie werden z.B. in der DE-A-2 947 005 als hochsiedende aromatische Kohlenwasserstofföle bezeichnet. Das naphthenische Rückstandsöl wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 1400 bis 1700°C thermisch gespalten. Die Spaltprodukte werden dann einer fraktionierenden Destillation zugeführt. Die bei Normal-
- 15 druck (1013 mbar) von 100 bis 120°C übergehende Fraktion wird gesammelt und als aromatische Verbindung der Sulfonierung zugeführt. Eine solche Fraktion wird bei dem bekannten Acetylen-Öl-Quench-Prozeß üblicherweise als Nebenprodukt erhalten (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1985, Volume A1, Seiten 107 bis 112).

Diese Aromatenfraktion besteht aus einer Mischung vieler aromatischer Substanzen, deren Struktur und Menge praktisch nicht im einzelnen ermittelt werden kann. Folgende Arylverbindungen sind 25 die hauptsächlichsten Vertreter dieser Aromatenfraktion:

	Gew.-% in der Aromatenfraktion
Naphthalin	30-55
2-Methylnaphthalin	5-15
1-Methylnaphthalin	4-10
Inden	3-10
Diphenyl	1- 5
Methylinden	1- 5
Acenaphthen	1- 4

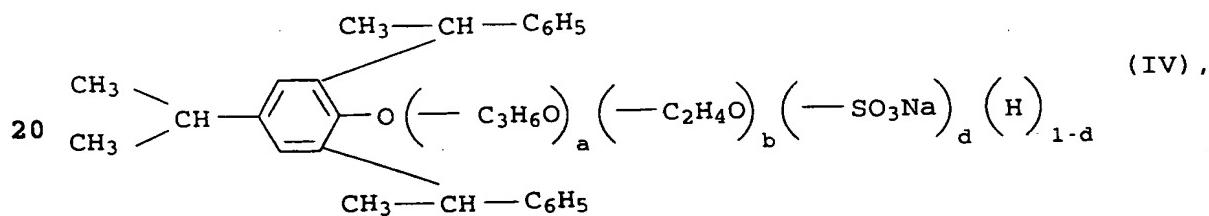
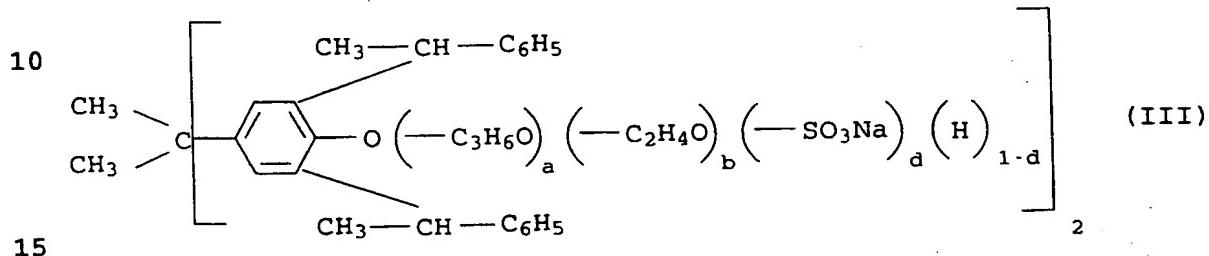
- Die Aromatenfraktion enthält außerdem an identifizierten Bestandteilen in Mengen von 0,1 bis etwa 2 Gew.% folgende Arylverbindungen: Fluoren, Indan, Methylstyrol, Phenanthren, Methylindan, Dimethylnaphthalin, Ethylnaphthalin, Xylole, Tetralin, Styrol, Methylethylbenzol, Anthracen, Fluoranthren, Pyren, Acenaphthylen und Toluol.
- 45 Besonders geeignete Arylsulfonsäuren enthalten in der Regel α- und β-Naphthalinsulfonsäuren, wobei das Verhältnis der α- zu den β-Isomeren 20:1 bis 1:8, insbesondere 10:1 bis 1:5 beträgt.

- Geeignete aromatische Carbonsäuren oder deren Derivate sind beispielsweise Naphthalincarbonsäure, Naphthalsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Benzoësäure, Trimellitsäure, Phenylessigsäure, Phenoxyessigsäure, Salicylsäure, p-Hydroxybenzoësäure,
- 5 Diphenylessigsäure, m-Hydroxybenzoësäure, Benzoltetracarbonsäure oder Säureanhydride, wie Phthalsäureanhydrid, Trimellitsäure-anhydrid, Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäuredianhydrid oder Naphthalsäureanhydrid.
- 10 Geeignete langkettige aliphatische Carbonsäuren sind insbesondere gesättigte oder olefinisch ungesättigte, lineare oder verzweigte aliphatische Monocarbonsäuren mit 8 bis 22, vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen natürlichen oder synthetischen Ursprungs, beispielsweise höhere Fettsäuren wie Caprylsäure, Caprinsäure,
- 15 Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Linolsäure oder Linolensäure, oder synthetisch hergestellte Carbonsäuren wie 2-Ethylhexansäure, Isononansäure oder Isotri-decansäure.
- 20 Weiterhin sind auch Mischungen von Anhydriden, Mischungen von Carbonsäuren, Mischungen von Salzen der in Betracht kommenden Carbonsäuren sowie Mischungen von Carbonsäuren und Anhydriden von Interesse. Als Salze der genannten Carbonsäuren kommen die Alkali-, Ammonium- oder Erdalkalosalze in Betracht, die bei-
- 25 spielsweise durch Neutralisation dieser Carbonsäuren mit Natronlauge, Kalilauge, Lithiumhydroxid, Soda, Magnesiumcarbonat, Calciumoxid, Calciumhydroxid, Ammoniak oder Alkanolaminen, wie Ethanolamin, Diethanolamin oder Triethanolamin, erhältlich sind.
- 30 Besonders bevorzugt werden Natriumbenzoat, Natriumphenylacetat, Natriumsalicylat, Natrium-4-hydroxybenzoat, Natriumterephthalat, Natrium-2-hydroxy-3-naphthalincarboxylat, Naphthalin-1-carbonsäure, Phthalsäureanhydrid oder Benzoësäure in den Dispergiermitteln verwendet.
- 35 In den erfindungsgemäßen Farbstoffzubereitungen kommen vorzugsweise solche Dispergiermittel zur Anwendung, die
- A) 50 bis 97 Gew.-%, insbesondere 70 bis 95 Gew.-%, einer oder mehrerer Arylsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensate und
- 40 B) 3 bis 50 Gew.-%, insbesondere 5 bis 30 Gew.-%, einer oder mehrerer aromatischen oder langkettigen aliphatischen Carbonsäuren, deren Salzen oder deren Anhydriden oder einer Mischung hieraus enthalten.

Bei den erfindungsgemäß als Dispergiermittel zur Anwendung gelangenden Arylsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukten handelt es sich um an sich bekannte Produkte. Sie sind z.B. in der US-A-5 186 846 beschrieben.

5

Vorzugsweise verwendet man als wasserlösliche Dispergiermittel auf Basis von oxalkylierten Phenolen solche der Formel III oder IV



worin

25

a 0 bis im Mittel 125,

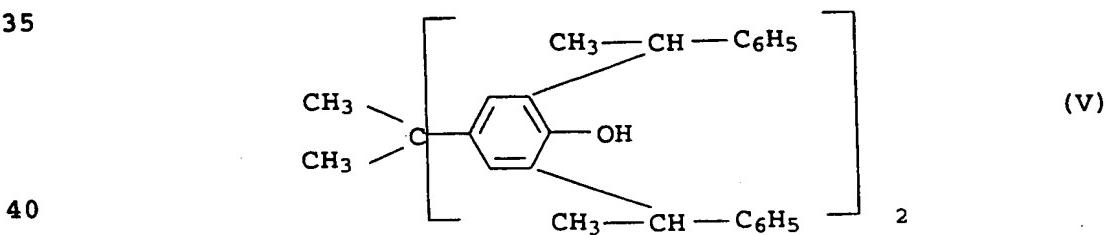
b im Mittel 37 bis 250, wobei im Falle b>37, das Verhältnis b:a mindestens 1:1 ist, und

30

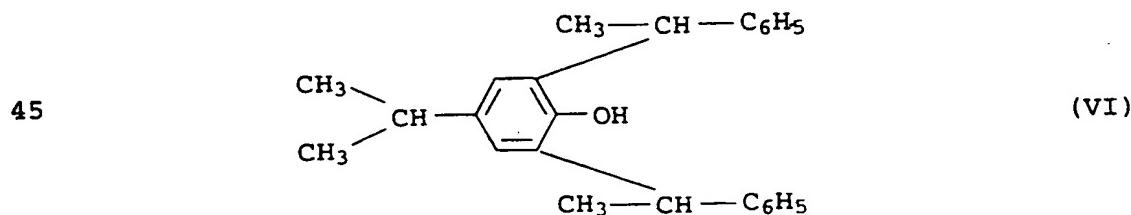
d 0 oder 1 bedeuten, oder deren Gemische.

Die Produkte der Formel III und IV werden durch Umsetzen der Phenolderivate der Formel V oder VI

35



40



mit Propylenoxid und folgender Umsetzung des Adduktes mit Ethylenoxid oder durch Umsetzen von V und/oder VI mit Ethylenoxid erhalten. Gegebenenfalls werden die Addukte mit Chlorsulfonsäure oder Schwefeltrioxid vollständig oder partiell zu Schwefelsäure-
5 halbester umgesetzt und die erhaltenen Halbester mit alkalisch wirkenden Mitteln neutral gestellt.

Die Phenole der Formel V und VI werden durch Umsetzen von Phenol oder 2,2-(p,p'-Bishydroxydiphenyl)propan mit 3 oder 4 mol Styrol
10 in Gegenwart von Säure als Katalysator erhalten. Die Phenole V und VI werden nach bekannten Verfahren zuerst mit Ethylenoxid oder nur mit Ethylenoxid in Gegenwart von sauer oder alkalisch wirkenden Katalysatoren zu den entsprechenden Oxalkylierungsprodukten III und IV mit d=0 umgesetzt. Die Oxalkylierung kann
15 z.B. nach dem in der US-A-2 979 528 beschriebenen Verfahren erfolgen. Für den Fall, daß b > 37 ist, muß der Quotient

$$\frac{b}{a} > 1 \text{ sein.}$$

20 Die Schwefelsäurehalbester werden durch Reaktion der Oxalkylierungsprodukte mit Chlorsulfonsäure oder Schwefeltrioxid hergestellt, wobei die Menge so gewählt werden kann, daß alle freien Hydroxygruppen oder nur ein Teil sulfatiert wird. Im letzteren Falle entstehen Gemische aus Verbindungen der Formel III und IV,
25 die freie und sulfatierte Hydroxygruppen enthalten. Zur Verwendung als Dispergiermittel werden die bei der Umsetzung erhaltenen Halbester der Schwefelsäure in wasserlösliche Salze überführt. Als solche kommen vorteilhaft die Alkalimetallsalze, z.B. die Natrium- oder Kaliumsalze, in Betracht. Dabei sind im
30 Falle von Chlorsulfonsäure zwei Äquivalente, bei Schwefeltrioxid ein Äquivalent basisch wirkender Verbindungen erforderlich. Als letztere verwendet man zweckmäßigerweise wäßriges Alkalimetallhydroxid. Bei der Neutralisation sollte die Temperatur 70°C nicht überschreiten. Die erhaltenen Salze können in Form von wäßrigen
35 Lösungen oder auch als solche isoliert und in fester Form verwendet werden.

Bevorzugt sind Farbstoffzubereitungen mit Dispergiermitteln, worin a 0 bis im Mittel 2,5, b im Mittel 37 bis 250 und d 0 bis
40 im Mittel 0,5 ist. Ganz besonders bevorzugt sind Zubereitungen mit Mitteln, in denen a 0 bis im Mittel 2,5, b im Mittel 50 bis 100 und d im Mittel 0,5 ist.

Bei den obengenannten Dispergiermitteln handelt es sich um an
45 sich bekannte Verbindungen. Sie sind z.B. aus der US-A-4 218 218 bekannt.

Bevorzugt sind Farbstoffzubereitungen, die jeweils bezogen auf das Gewicht der Zubereitung 1 bis 15 Gew.-% eines oder mehrerer Farbstoffe aus der Klasse der Anthrachinone oder Chinophthalone und 0,5 bis 10 Gew.-% Dispergiermittel enthalten.

5

Weiterhin bevorzugt sind Farbstoffzubereitungen, die zusätzlich, bezogen auf das Gewicht der Zubereitung, 10 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 70 Gew.-%, eines ein- oder mehrwertigen Alkohols oder deren Mischungen enthalten.

10

Geeignete ein- oder mehrwertige Alkohole sind in der Regel Alkan-mono- oder -polyole, insbesondere Polyole, die 2 bis 8 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatome und bis zu 4, vorzugsweise 2 bis 4, alkoholische Hydroxygruppen aufweisen.

15 Beispielhaft sind zu nennen Ethan-1,2-diol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, Glycerin, Pentan-1,2,5-triol oder Hexan-1,2,6-triol.

Darüber hinaus können die Farbstoffzubereitungen, bezogen auf das
20 Gewicht der Zubereitung, bis zu 10 Gew.-% vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, eines Polyalkylenglykols enthalten.

Geeignete Polyalkylenglykole, die in den erfindungsgemäßen Farbstoffzubereitungen enthalten sein können, sind insbesondere Poly-
25 ethylen- oder Polypropylenglykole, die beispielsweise ein mittleres Molekulargewicht von 100 bis 1000, vorzugsweise 100 bis 600 und insbesondere ca. 400 aufweisen. Gegebenenfalls können auch Ethylenoxid/Propylenoxid-Copolymere zur Anwendung gelangen.

30 Weitere Bestandteile der erfindungsgemäßen Farbstoffzubereitungen können z.B. Hilfsmittel, wie Konservierungsmittel, Antioxidantien, Schaumverhinderungsmittel oder Mittel zur Regulierung der Viskosität sein. Diese Mittel sind an sich bekannt und handelsüblich. Wenn diese Mittel in den erfindungsgemäßen Farbstoff-
35 zubereitungen zugegen sind, beträgt ihre Gesamtmenge in der Regel 1 Gew.-% oder weniger, bezogen auf das Gewicht der Zubereitung.

Weiterhin können in bevorzugten Farbstoffzubereitungen auch Tenside zur Reduzierung der Oberflächenspannung und zur Verbesserung
40 des Benetzungsverhaltens im Tintenkopf zur Anwendung gelangen.

Bevorzugte Farbstoffzubereitungen enthalten Tenside auf der Basis von ethoxylierten oder propoxylierten Fett- oder Oxoalkoholen, Propylenoxid-Ethylenoxid-Blockcopolymeren, Ethoxylaten von Öl-
45 säure oder Alkylphenolen, Alkylphenoletersulfaten, Alkylpolyglycosiden, Alkylphosphonaten, Alkylphenylphosphonaten, Alkylphenylphosphaten oder Alkindiolen.

- Selbstverständlich beträgt die Summe der Bestandteile in den erfundungsgemäßen Farbstoffpräparationen jeweils 100 Gew.-%. Sofern die Summe der Bestandteile der erfundungsgemäßen Farbstoffzubereitungen einen Wert ergibt, der kleiner als 100 Gew.-% 5 ist, ist der restliche Bestandteil in der Regel Wasser.

Die erfundungsgemäßen Farbstoffzubereitungen weisen üblicherweise eine Viskosität von 1 bis 4 mm²/sec, vorzugsweise 2 bis 3,5 mm²/sec auf.

10

Die Oberflächenspannung der erfundungsgemäßen Farbstoffzubereitungen beträgt in der Regel 30 bis 70 Nm/m, vorzugsweise 40 bis 60 Nm/m.

15 Der pH-Wert der erfundungsgemäßen Farbstoffzubereitungen liegt im allgemeinen bei 5 bis 11, vorzugsweise 7 bis 10.

Die Herstellung der neuen Farbstoffzubereitungen erfolgt auf an sich bekanntem Weg. So kann man den Farbstoff, beispielsweise in 20 Form eines Preßkuchens, zusammen mit dem Dispergiermittel, dem ein- oder mehrwertigen Alkohol und gegebenenfalls Polyalkylen-glykol in Gegenwart von Wasser mischen und in einer geeigneten Apparatur vordispersieren. Die resultierende Mischung kann dann in einer Mühle behandelt werden, um die gewünschte Größe der 25 Farbstoffteilchen einzustellen. Schließlich kann man die Endein-stellung vornehmen, indem man noch entsprechende Mengen Wasser, gegebenenfalls Polyalkylenglykol und gegebenenfalls weitere Hilfsmittel zusetzt und nach dem Mischen mittels eines Siebs, vorzugsweise mit einer Porengröße von 1 µm, filtriert.

30

Die erfundungsgemäßen Farbstoffzubereitungen eignen sich in vor-teilhafter Weise als Tinten im Ink-Jet-Verfahren sowie für den Sublimations-Transferdruck.

35 Beim Ink-Jet-Verfahren (Tintenstrahldruck-Verfahren) verwendet man üblicherweise wäßrige Tinten, die in kleinen Tröpfchen direkt auf das Substrat gesprüht werden. Man unterscheidet dabei ein kontinuierliches Verfahren, bei dem die Tinte gleichmäßig durch eine Düse gepreßt und durch ein elektrisches Feld, abhängig vom 40 zu druckenden Muster, auf das Substrat gelenkt wird, und ein unterbrochenes Tintenstrahl- oder "Drop-on-Demand"-Verfahren, bei dem der Tintenausstoß nur dort erfolgt, wo ein farbiger Punkt ge-setzt werden soll. Bei dem letztgenannten Verfahren wird entweder über einen piezoelektrischen Kristall oder eine beheizte Kanüle 45 (Bubble- oder Thermo-Jet-Verfahren) Druck auf das Tintensystem ausgeübt und so ein Tintentropfen herausgeschleudert. Solche Ver-fahrensweisen sind in Text. Chem. Color, Band 19 (8), Seiten 23

bis 29, 1987, und Band 21 (6), Seiten 27 bis 32, 1989, beschrieben.

Besonders geeignet sind die erfindungsgemäßen Farbstoffzubereitungen als Tinten für das Bubble-Jet-Verfahren oder für das Verfahren mittels eines piezoelektrischen Kristalls.

Geeignete Substrate für das Ink-Jet-Verfahren sind neben Papier auch die im folgenden aufgeführten Trägermaterialien.

10

Beim Sublimations-Transferdruck wird ein Muster zunächst auf einem Zwischenträger vorgebildet und anschließend durch Hitzeeinwirkung auf einen Träger übertragen. Der Farbstoff kann sowohl beim Transfer selbst als auch in einem anschließenden Fixier- und 15 Nachbehandlungsprozeß fixiert werden. Dieses Verfahren ist allgemein bekannt und z.B. in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Band A26, Seiten 499 bis 501, beschrieben.

20 Geeignete Träger sind insbesondere textile Materialien, z.B. Fasern, Garne, Zirne, Maschenware, Webware oder Non-wovens aus Polyester, modifiziertem Polyester, z.B. anionisch modifiziertem Polyester, Mischgewebe von Polyester mit Cellulose, Baumwolle, Viskose oder Wolle, Polyamid, Polyacrylnitril, Triacetat, Acetat, 25 Polycarbonat, Polypropylen oder Polyvinylchlorid, Polyester mikrofasern oder auch mit Kunststoffen beschichtete Träger, wie Metallfolien, Glas oder Keramik.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffzubereitungen eignen sich besonders gut für den Sublimations-Transferdruck, bei dem das Muster auf dem Zwischenträger mittels des Ink-Jet-Verfahrens erzeugt wird.

Die neuen Farbstoffzubereitungen zeichnen sich dadurch aus, daß sie beim Ink-Jet-Verfahren zu keiner Verstopfung der Düsen führen. Weiterhin erhält man bei ihrer Anwendung streifenfreie Drucke.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

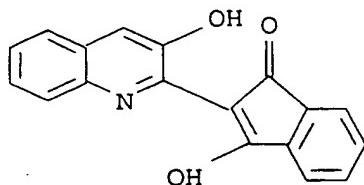
40

45

Folgende Farbstoffe kamen zur Anwendung:

Farbstoff 1

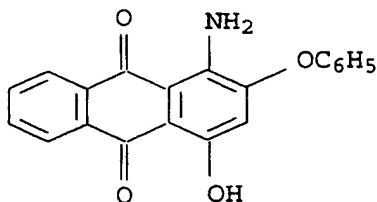
5



10

Farbstoff 2

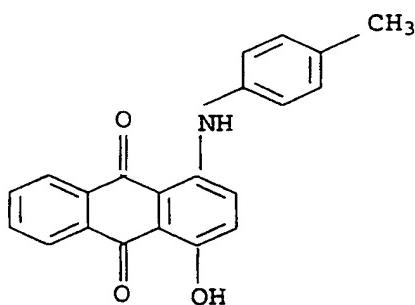
15



Farbstoff 3

20

25

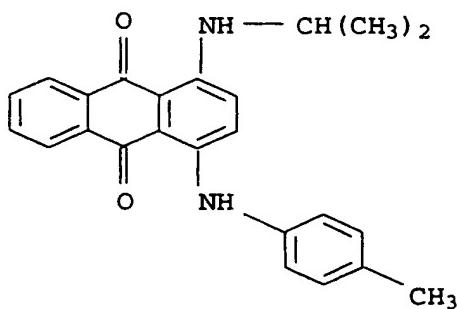


30

Farbstoff 4

35

40



Herstellung der Farbstoffzubereitung

15 g Farbstoff, 15 g Polyethylenglykol (mittl. Molekulargewicht: 400), 7,5 g eines Dispergiermittels auf Basis eines 45 Arylsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsproduktes, das zusätzlich noch Benzoesäure enthält und in der US-A-5 186 846 als Dispergiermittel 3 beschrieben ist, 0,37 g 50 gew.-%ige wäßrige

Lösung von Glutardialdehyd und 0,75 g 47 gew.-%ige wäßrige Lösung von Tetramethylolacetylendiharnstoff werden mit Wasser zum Gesamtgewicht von 100 g aufgefüllt und in einer Mühle angeteigt. Danach wird der pH-Wert mit 10 gew.-%iger Natronlauge auf 8,5 gestellt.

Anschließend wird die Mischung in einer Rührwerkskugelmühle gemahlen, so daß 99 % der Farbstoffteilchen eine Größe von kleiner 1 μm besitzen.

Zur Endeinstellung der Zubereitungen 1 bis 4 werden 26,7 g Mahlgut mit 72,5 g Ethan-1,2-diol (im folgenden: Glykol), 0,1 g 50 gew.-%ige wäßrige Lösung von Glutardialdehyd und 0,4 g 47 gew.-%ige wäßrige Lösung von Tetramethylolacetylendiharnstoff versetzt, gemischt und über ein Sieb mit einer Porengröße von 1 μm filtriert.

Man erhielt die in der folgenden Tabelle 1 aufgeführten Farbstoffzubereitungen. (Die Prozentangaben sind jeweils Gewichtsprozente.)

Tabelle 1

	Zubereitung Nr.			
	1	2	3	4
Farbstoff Nr. 1 (%)	4			
Farbstoff Nr. 2 (%)		4		
Farbstoff Nr. 3 (%)			4	
Farbstoff Nr. 4 (%)				4
Dispergiermittel (%)	2	2	2	2
Glykol (%)	72,5	72,5	72,5	72,5
50 gew.-%ige wäßrige Lösung von Glutardialdehyd (%)	0,5	0,5	0,5	0,5
47 gew.-%ige wäßrige Lösung von Tetramethylolacetylenharnstoff (%)	1,0	1,0	1,0	1,0
vollentsalztes Wasser (%)	20	20	20	20

Die Farbstoffzubereitungen weisen folgende physikalischen und drucktechnischen Eigenschaften auf.

Tabelle 2

	Zubereitung Nr.			
	1	2	3	4
5 pH-Wert	7,67	7,32	7,57	7,45
Oberflächenspannung [mN/m]	49,7	50,4	51,2	51,7
Viskosität [mm ² /sec]	11,75	10,9	19,1	10,54
Teilchengröße [µm] X 50	0,32	0,33	0,46	0,42
10 Tropfengewicht [ng]	125	120	128	130

Zur Endeinstellung der Zubereitungen 5 bis 8 werden 13,35 g Mahlgut mit 36,25 g Glykol, 0,5 g 50 gew.-%ige wäßrige Lösung von Glutardialdehyd, 0,2 g 47 gew.-%ige wäßrige Lösung von Tetramethylenacetylenharnstoff und 50 g vollentsalztem Wasser versetzt, gemischt und über ein Sieb mit einer Porengröße von 1 µm filtriert.

Man erhielt die in der folgenden Tabelle 3 aufgeführten Farbstoffzubereitungen (Die Prozentangaben sind jeweils Gewichtsprozente):

Tabelle 3

	Zubereitung Nr.			
	5	6	7	8
Farbstoff Nr. 1 (%)	2			
Farbstoff Nr. 2 (%)		2		
Farbstoff Nr. 3 (%)			2	
30 Farbstoff Nr. 4 (%)				2
Dispergiermittel (%)	2	2	2	2
Glykol (%)	36,25	36,25	36,25	36,25
35 50 %ige wäßrige Lösung von Glutardialdehyd (%)	0,25	0,25	0,25	0,25
47 %ige wäßrige Lösung von Tetramethylenacetylenharnstoff (%)	0,5	0,5	0,5	0,5
vollentsalztes Wasser (%)	59	59	59	59

40 Die Farbstoffzubereitungen weisen folgende physikalischen und drucktechnischen Eigenschaften auf.

Tabelle 4

	Zubereitung Nr.			
	5	6	7	8
5 pH-Wert	7,81	7,12	7,6	7,2
Oberflächenspannung [mN/m]	51,9	57	53,7	56,4
Viskosität [mm ² /sec]	2,69	2,61	4,51	2,72
Teilchengröße [μm] X ₅₀	0,32	0,33	0,46	0,42
10 Tropfengewicht [ng]	126	123	125	125

- Zur Endeinstellung der Zubereitungen 9 bis 12 werden 13,35 g Mahlgut mit 36,25 g Glykol, 0,5 g 50 gew.-%ige wäßrige Lösung von Glutardialdehyd, 0,2 g 47 gew.-%ige wäßrige Lösung von Tetramethylolacetylendiharnstoff, 1 g eines handelsüblichen Tensids auf Basis eines Alkylphosphonats und 50 g vollentsalztem Wasser versetzt, gemischt und über ein Sieb mit einer Porengröße von 1 μm filtriert.
- 20 Man erhielt die in den folgenden Tabelle 5 aufgeführten Farbstoffzubereitungen (Die Prozentangaben sind jeweils in Gewichtsprozente):

Tabelle 5

	Zubereitung Nr.			
	9	10	11	12
Farbstoff Nr. 1 (%)	2			
Farbstoff Nr. 2 (%)		2		
30 Farbstoff Nr. 3 (%)			2	
Farbstoff Nr. 4 (%)				2
Dispergiermittel (%)	2	2	2	2
Glykol (%)	36,25	36,25	36,25	36,25
35 50 %ige wäßrige Lösung von Glutardialdehyd (%)	0,25	0,25	0,25	0,25
47 %ige wäßrige Lösung von Tetramethylolacetylendiharnstoff (%)	0,5	0,5	0,5	0,5
Tensid (%)	0,1	0,1	0,1	0,1
40 vollentsalztes Wasser (%)	60,9	60,9	60,9	60,9

Die Farbstoffzubereitungen weisen folgende physikalischen und drucktechnischen Eigenschaften auf:

Tabelle 6

	Zubereitung Nr.			
	9	10	11	12
5 pH-Wert	7,54	7,3	7,4	7,23
Oberflächenspannung [mN/m]	34,3	37,5	39	38,1
Viskosität [mm ² /sec]	2,81	2,5	6,08	2,68
Teilchengröße [μm] X ₅₀	0,32	0,33	0,46	0,42
10 Tropfengewicht [ng]	122	118	130	125

Testmethoden und Bewertungen

1) Oberflächenspannung

15 Die Oberflächenspannung wurde mit dem Digital-Tensiometer K 10 der Fa. Krüss bestimmt. Die in den Tabellen angegebenen Werte sind die Mittelwerte aus 3 Messungen.

20 2) Viskosität

Die Viskosität wurde nach der Ubbelohde Methode (DIN 51662) bestimmt.

25 3) pH-Wert

Der pH-Wert wurde mit pH-Meter 763 der Fa. Knick bestimmt.

4) Teilchengrößenbestimmung

30 Die Teilchengrößenverteilung wurde mit einem CILAS Granulometer HR 850 der Fa. Alcatel gemessen.

5) Kogationstest

35 Von besonderer Wichtigkeit ist das Verhalten der Tinten während des Druckvorgangs in den Düsen. Die Neigung der Tinten Ablagerungen und Verstopfungen in den Düsen zu bilden, wurde mit nachstehendem Test überprüft.

40 Als Testgerät wurden ein Epson Stylus Color II (Piezodrucker der Firma Seiko Epson) sowie ein Desk Jet Plus (Bubble Jet-Drucker der Fa. Hewlett-Packard) verwendet.

45 Zunächst wurde das mittlere Tropfengewicht in Abhängigkeit der, an die Düsen angelegten Spannung ermittelt. Anschließend wurden bei konstanter Spannung 1 Million Impulse an jede Düse

gegeben und danach erneut das mittlere Tropfengewicht einer definierten Tropfenanzahl bestimmt. Dieser Vorgang wurde insgesamt 10 mal wiederholt.

5 Bei idealem Verhalten der Tinten sollte das mittlere Tropfengewicht über den Versuchszeitraum konstant bleiben.

Die Veränderung des Tropfengewichtes der einzelnen Tinten ist in den Tabellen angeführt.

10 Alle Tinten weisen in den oben angegebenen Druckern ein exzellentes Laufverhalten auf.

Das Anschreibverhalten wurde für die Tinten nach folgendem Verfahren getestet.

Es wurden zwei Blätter (DIN A4 Format) mit einer rechteckigen Fläche im Format 18 cm x 24 cm bedruckt. Dann wurde der Drucker 4 h nicht betrieben. Nach diesem Zeitraum, in welchem die Oberfläche der Tinte in den Düsen gegebenenfalls eintrocknen konnte, 20 wurde ein weiteres Blatt (DIN A4), wie oben beschrieben, bedruckt. Das Anschreibverfahren wurde aus dem Einsetzen der Farbe während des Druckvorganges beurteilt. Alle erfindungsgemäßen Zubereitungen weisen ein exzellentes Anschreibverhalten auf. Es 25 wurde nach einer Standzeit des Druckkopfes von 72 h in der Parkposition bei keiner der Tinten ein Ausfall der Düsen in der ersten Druckzeile beobachtet.

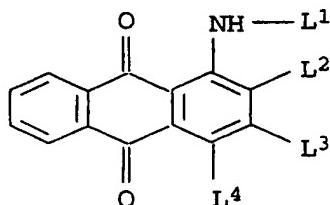
Vergleich:

30 Die in der älteren Anmeldung PCT/EP 97/02759 als Zubereitung Nr. 1 beschriebene Präparation wurde in einem Desk Jet Plus sowie in einem Epson Stylus Color II, wie oben beschrieben, getestet. Im Desk Jet Plus-Drucker wurde bei kontinuierlichem Druck ein 35 einwandfreies Druckbild beobachtet, bei längerem Stehen (kleiner 4 h), verstopften die Düsen nach kurzer Zeit, so daß nur nach intensiver, mechanischer Reinigung des Druckkopfes der Druckvorgang fortgesetzt werden konnte.

40 Im Epson Stylus Color II fielen während des Druckes bis zu 10 der 20 Düsen des Farbkopfes während des kontinuierlichen Drucks aus. Bei längerem Stehen ohne Druckvorgang (Druckkopf in der Parkposition) trockneten alle Düsen innerhalb kurzer Zeit ein. Ein 45 erneutes Anschreiben war nur nach intensivem Reinigen mit geeigneten Lösungsmitteln möglich. Die mechanische Reinigung war nicht ausreichend.

Patentansprüche

1. Farbstoffzubereitungen, enthaltend, jeweils bezogen auf
 5 das Gewicht der Zubereitung, 0,1 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer Farbstoffe aus der Klasse der Anthrachinone oder Chinophthalone, die frei sind von ionischen Gruppen, 0,1 bis 20 Gew.-% eines Dispergiermittels auf Basis eines Arylsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukts oder 0,1 bis
 10 20 Gew.-% eines wasserlöslichen Dispergiermittels auf Basis von oxalkylierten Phenolen, 10 bis 90 Gew.-% eines ein- oder mehrwertigen Alkohols oder deren Mischungen und gegebenenfalls Wasser.
- 15 2. Farbstoffzubereitungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie, jeweils bezogen auf das Gewicht der Zubereitung 1 bis 15 Gew.-% eines oder mehrerer Farbstoffe aus der Klasse der Anthrachinone oder Chinophthalone und 0,5 bis 10 Gew.-% Dispergiermittel enthalten.
- 20 3. Farbstoffzubereitungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als ein- oder mehrwertigen Alkohol ein Alkanmono- oder -polyol mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und bis zu 4 alkoholische Hydroxygruppen enthalten.
- 25 4. Farbstoffzubereitungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 99 % der in der Zubereitung enthaltenen Farbstoffteilchen kleiner sind als 1 µm.
- 30 5. Farbstoffzubereitungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Anthrachinonfarbstoffe der Formel I



(I)

40 enthalten, in der

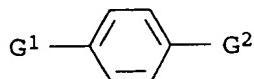
L¹ Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl oder gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen oder Nitro substituiertes Phenyl,

45

L² und L³ unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, gegebenenfalls durch Phenyl oder C₁-C₄-Alkylphenyl substituiertes C₁-C₁₀-Alkoxy, gegebenenfalls durch Phenyl substituiertes C₁-C₁₀-Alkylthio, Halogen, Hydroxyphenyl, C₁-C₄-Alkoxyphenyl, C₁-C₆-Alkanoyl, C₁-C₆-Alkoxycarbonyl oder einen Rest der Formel

5

10



15

worin G¹ für Sauerstoff oder Schwefel und G² für Wasserstoff oder C₁-C₈-Monoalkylsulfamoyl, dessen Alkylkette durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, stehen, und

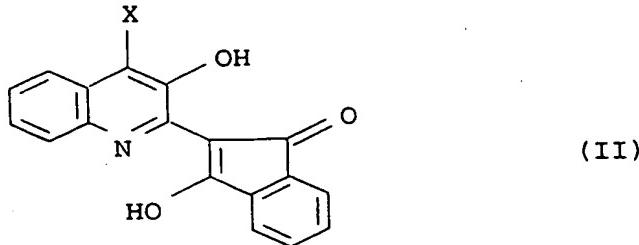
20

L⁴ gegebenenfalls durch Phenyl oder C₁-C₄-Alkylphenyl substituiertes Amino, Hydroxy oder gegebenenfalls durch Phenyl substituiertes C₁-C₁₀-Alkylthio bedeuten.

6. Farbstoffzubereitungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Chinophthalonfarbstoffe der Formel II

25

30



enthalten,

35 in der X Wasserstoff, Chlor oder Brom bedeutet.

7. Verwendung der Farbstoffzubereitungen gemäß Anspruch 1 als Tinten im Ink-Jet-Verfahren.

- 40 8. Verwendung der Farbstoffzubereitungen gemäß Anspruch 1 als Tinten im Sublimations-Transferdruck.

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 90 07098

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 C09D11/00 B41M5/035 C09B67/46

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 6 C09D B41M C09B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 10, no. 106, 9 March 1987, XP002094322 see abstract --- X EP 0 013 576 A (HOECHST AG) 23 July 1980 see page 4, paragraph 3 --- X DATABASE WPI Section Ch, Week 9344 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 93-348635 XP002094320 & JP 05 255626 A (KANEBO LTD) , 5 October 1993 see abstract --- ---	1-8
X		1-8
X		1-8

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
22 February 1999	22/03/1999
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Dauksch, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/07098

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 8708 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 87-054639 XP002094321 & JP 62 011780 A (MITSUBISHI CHEM IND LTD) , 20 January 1987 see abstract ---	1-8
X	GB 1 527 396 A (SUBLISTATIC HOLDING SA) 4 October 1978	1-8
	see page 4, line 60 - page 5, line 95; examples 2,3 ---	
P,A	WO 97 46623 A (BASF AG ;HALDER UWE (DE); LEITER HERBERT (DE); SIEGEL BERND (DE);)	1-8
	11 December 1997 cited in the application see abstract ---	
A	FR 2 408 681 A (CIBA GEIGY AG) 8 June 1979 see the whole document -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP/07098

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0013576 A	23-07-1980	DE BR CA IN JP JP JP US	2901461 A 8000254 A 1136807 A 152341 A 1011669 B 1529923 C 55094966 A 4420310 A	24-07-1980 21-10-1980 07-12-1982 24-12-1983 27-02-1989 15-11-1989 18-07-1980 13-12-1983
GB 1527396 A	04-10-1978	DE FR JP	2633260 A 2318741 A 52015687 A	27-01-1977 18-02-1977 05-02-1977
WO 9746623 A	11-12-1997	DE DE DE AU	19622485 A 19647600 A 19650251 A 3168597 A	11-12-1997 20-05-1998 10-06-1998 05-01-1998
FR 2408681 A	08-06-1979	AU CA DE GB JP JP US	4145678 A 1124457 A 2848447 A 2010338 A, B 54073981 A 57004742 B 4370144 A	17-05-1979 01-06-1982 17-05-1979 27-06-1979 13-06-1979 27-01-1982 25-01-1983

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte
PCT/E
07098

A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C09D11/00 B41M5/035 C09B67/46

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C09D B41M C09B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ³	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CHEMICAL ABSTRACTS , Bd. 10, Nr. 106, 9. März 1987, XP002094322 siehe Zusammenfassung ---	1-8
X	EP 0 013 576 A (HOECHST AG) 23. Juli 1980 siehe Seite 4, Absatz 3 ---	1-8
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9344 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 93-348635 XP002094320 & JP 05 255626 A (KANEBO LTD) , 5. Oktober 1993 siehe Zusammenfassung ---	1-8 -/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- ³ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen
 - "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 - "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 - "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 - "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 - "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

22. Februar 1999

22/03/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Dauksch, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 07098

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 8708 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 87-054639 XP002094321 & JP 62 011780 A (MITSUBISHI CHEM IND LTD) , 20. Januar 1987 siehe Zusammenfassung ---	1-8
X	GB 1 527 396 A (SUBLISTATIC HOLDING SA) 4. Oktober 1978 siehe Seite 4, Zeile 60 - Seite 5, Zeile 95; Beispiele 2,3 ---	1-8
P,A	WO 97 46623 A (BASF AG ;HALDER UWE (DE); LEITER HERBERT (DE); SIEGEL BERND (DE);) 11. Dezember 1997 in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung ---	1-8
A	FR 2 408 681 A (CIBA GEIGY AG) 8. Juni 1979 siehe das ganze Dokument -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die der unten beschriebenen Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 98/07098

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0013576 A	23-07-1980	DE 2901461 A BR 8000254 A CA 1136807 A IN 152341 A JP 1011669 B JP 1529923 C JP 55094966 A US 4420310 A		24-07-1980 21-10-1980 07-12-1982 24-12-1983 27-02-1989 15-11-1989 18-07-1980 13-12-1983
GB 1527396 A	04-10-1978	DE 2633260 A FR 2318741 A JP 52015687 A		27-01-1977 18-02-1977 05-02-1977
WO 9746623 A	11-12-1997	DE 19622485 A DE 19647600 A DE 19650251 A AU 3168597 A		11-12-1997 20-05-1998 10-06-1998 05-01-1998
FR 2408681 A	08-06-1979	AU 4145678 A CA 1124457 A DE 2848447 A GB 2010338 A, B JP 54073981 A JP 57004742 B US 4370144 A		17-05-1979 01-06-1982 17-05-1979 27-06-1979 13-06-1979 27-01-1982 25-01-1983

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)